# Heliumisothermen bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

**Ernst Buchmann**

aus Vörde (Rheinland)

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1932

Tag der Promotion: 1. März 1933

---

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1933

259

Referenten: Prof. Dr. W. Nernst
Prof. Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie", Abteilung A.
Band 163, Seite 461—468. 1933.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

Das Ziel dieser Arbeit war die Gewinnung von Zustandsdaten äusserst hochkomprimierter Gase. Es gibt zwar schon einige Messungen, so insbesondere die von BRIDGMAN[1]) an Stickstoff, die weit in dieses Gebiet hineinführen (er erreichte bei einer Temperatur von 65° C und 15000 kg/cm² Werte von $\frac{pV}{RT}$ bis zu etwa 13·2). Aber dieses Gebiet ist bisher noch nicht systematisch erforscht, weil die experimentellen Schwierigkeiten bei den sehr hohen Drucken ausserordentlich anwachsen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. SIMON habe ich bei den folgenden Messungen als Modellsubstanz das Helium gewählt, ausgehend von den gleichen Überlegungen, wie bei den Arbeiten von SIMON und Mitarbeitern[2]) über die Schmelzkurve, nämlich, dass es bei dem niedrigen kritischen Druck des Heliums schon mit relativ leicht realisierbaren äusseren Drucken möglich sein muss, weit in das Gebiet starker Abweichungen von der Gasgleichung vorzudringen. Ausserdem interessierte uns in diesem Falle der Verlauf der Zustandsgrössen bis zum Übergang in den kristallisierten Zustand. Ähnlich wie bei den erwähnten Versuchen zur Schmelzdruckkurve kam es uns weniger auf Präzisionsmessungen an, als vielmehr auf die Gewinnung eines allgemeinen Überblicks.

Bei den verwendeten Drucken bis zu 2000 kg/cm² und der gleichzeitigen Verwendung von flüssigem Wasserstoff als Kühlmittel war es ratsam, nur mit kleinen Gasmengen zu arbeiten. Dadurch ergab sich die Notwendigkeit, die toten Volumina, also im wesentlichen das Volumen des Manometers möglichst niedrig zu halten. Eine zweite

[1]) P. W. BRIDGMAN, The Physics of high Pressure, S. 109, London 1931.
[2]) F. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 340. 1929 und (B) **6**, 62. 1929.

Schwierigkeit bestand in der Herstellung hochdruckfester und nach aussen sogar gegen ein Hochvakuum dichter Verbindungen, die auch bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen dicht bleiben mussten.

Es wurden Isothermen des Heliums bei fünf im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs liegenden Temperaturen und Drucken bis nahe an den Schmelzdruck gemessen. Die Untersuchung wurde so vorgenommen, dass ein Hochdruckgefäss in einem Bade flüssigen Wasserstoffs zunächst bis fast zum Schmelzdruck mit Helium gefüllt wurde. Dann wurde in kleinen Schritten eine bestimmte Substanzmenge herausgelassen, und der jeweilige Druck mit Hilfe eines später näher beschriebenen Spiralmanometers bestimmt. Die Substanzmenge wurde durch Auslassen in einen grossen Ballon bekannten Volumens gemessen.

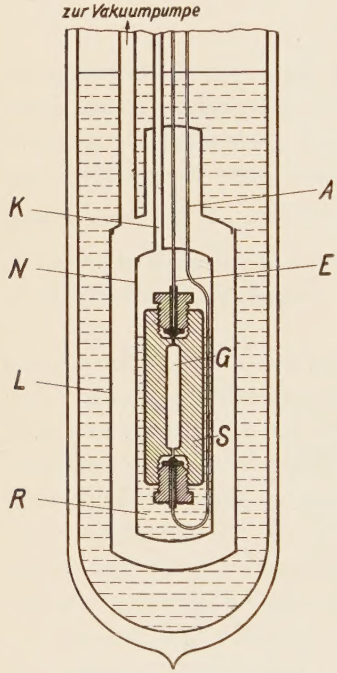

Fig. 1.

Eine Abbildung des Apparates ist in Fig. 1 gegeben. $S$ ist das Druckgefäss, es besteht aus einem zylindrischen Block aus „Böhlerstahl extrazäh hart" von 3 cm Durchmesser und 9 cm Höhe, der eine Bohrung von 6 cm Höhe und 0·6 cm Durchmesser enthält. Oben und unten verengt sich die Bohrung zu Öffnungen von 0·2 mm Durchmesser. (Das Gefäss wurde so angefertigt, dass die 0·6 cm starke Bohrung von der einen noch unbearbeiteten Seite ausgeführt und dann durch Hämmern wieder verschlossen wurde.) An diese Öffnungen sind in der in der Figur ersichtlichen Weise die Stahlkapillaren $E$ und $A$ mit Hilfe von Konusverschraubungen angeschlossen. Durch $E$ wird das Gas aus einer Druckpumpe zugeleitet, während $A$ zum Spiralmanometer und einem Auslassventil führt. Das Volumen von $G$ wurde auf verschiedene Weise genau ermittelt, es ergab sich zu etwa 2·5 $cm^3$.

Die druckführenden Stahlkapillaren hatten einen äusseren Durchmesser von 1·5 bis 2 mm und einen inneren von 0·1 bis 0·2 mm. Infolge ihrer geringen lichten Weite spielte der Teil des toten Volumens, der sich auf einer undefinierten Zwischentemperatur befand, kein Rolle.

Der Stahlzylinder $S$ war von einem Metallmantel $N$ von 4 cm Durchmesser umgeben, in den durch das Rohr $K$ Wasserstoff kondensiert werden konnte, so dass er sich bei $R$ sammelte und die Wände von $S$ umgab. In 1·5 cm Abstand um $N$ befand sich das Kupfergefäss $L$, das seinerseits von einem Bad von flüssigem Wasserstoff umgeben war. Je nachdem ob Temperaturausgleich zwischen dem Druckgefäss und dem Kondensationsraum $R$ einerseits und dem Bad andererseits erwünscht war oder nicht, wurde $L$ mit Gas (Helium) gefüllt oder evakuiert.

Die Temperatur des äusseren Bades konnte durch Abpumpen erniedrigt werden. Bei der Kondensation von Wasserstoff in den Raum $R$, sowie zur rohen Einstellung der Arbeitstemperatur durch Abpumpen des Bades war der Mantel $L$ mit Gas gefüllt. Bei der eigentlichen Messung wurde er evakuiert. Die genaue Einstellung der Messtemperatur geschah dann durch Konstanthaltung des Dampfdruckes über $R$, aus dem auch zugleich die Temperatur nach der bekannten Dampfdruckkurve des Wasserstoffs ermittelt werden konnte.

Hinter dem Auslassventil (einem Konusventil mit Feineinstellung normaler Konstruktion) setzte dann der Teil der Apparatur an, der zur Ermittlung der benutzten Gasmengen diente. Er bestand im wesentlichen aus einem Ballon von etwa 20 Liter Inhalt und einem Quecksilbermanometer.

Das Manometer zur Bestimmung des Druckes im Gefäss $G$ durfte nur ein sehr kleines Volumen besitzen, da das schädliche Volumen der ganzen Anordnung so gering wie irgend möglich gehalten werden musste. Wir entschieden uns für ein Spiralmanometer, wie es Simon und seine Mitarbeiter bei früheren Versuchen benutzt hatten[1]). Da es hier aber auf eine grössere Genauigkeit als bei den Messungen der Schmelzdruckkurve ankam, wurde zunächst das Verhalten solcher Manometer systematisch untersucht. Es ergab sich für kleine Wandstärken (verglichen mit dem Durchmesser), dass bei gleicher Windungszahl das Produkt von Krümmungsradius ($r$) und Empfindlichkeit ($a$) konstant bleibt, bzw. bei gleicher Rohrlänge das Produkt $r^2 \cdot a$. Bei Wandstärken, die gross sind im Verhältnis zum Durchmesser, treten natürlich hiervon Abweichungen auf. Immerhin steigt die Empfindlichkeit bei gleicher Rohrlänge, also gleichem Volumen, bei Verkleine-

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 461.

rung des Krümmungsradius. Eine untere Grenze ist dadurch gegeben, dass das Rohr die starke Beanspruchung beim Aufwickeln nicht verträgt. Als Optimum für unsere Verhältnisse ergab sich bei Verwendung der gleichen Kapillaren wie für die Zuführungen ein Krümmungsradius von 1 cm bei einer Windungszahl von etwa 100. Die Empfindlichkeit des mit Spiegel und Fernrohr abgelesenen Ausschlags betrug 1 Skalenteil auf 10 kg/cm² bei 2 m Skalenabstand. Bei Messungen unterhalb 200 kg/cm² besass das Manometer keine genügende Genauigkeit mehr, so dass wir unterhalb dieses Druckes keine Messungen vorgenommen haben. Da die Anzeige des Manometers in geringem Umfang von der Temperatur abhing, wurde es in einen Ölthermostaten gesetzt.

Die zur Erreichung reproduzierbarer Angaben notwendige Vorbehandlung mit Drucken, die den höchsten Messdruck wesentlich übersteigen, war in unserem Falle leicht durchzuführen, da die Messungen durch den Schmelzdruck des Heliums (etwa 2000 kg/cm² bei 20°) begrenzt waren. Nach einer mehrmaligen Überdruckbehandlung erwiesen sich die Angaben des Spiralmanometers als recht gut reproduzierbar, wie sich durch Vergleich mit einem Hochdruckmanometer der Firma Schäffer & Budenberg, das auch zugleich zur Absoluteichung diente, ergab. Die Dimensionen des Spiralmanometers waren so gewählt, dass in dem benutzten Druckgebiet die Anzeige proportional dem Druck war.

Das zur Messung benutzte Helium wurde einer Bombe mit 125 Atm. Druck entnommen und in einem mit Adsorptionskohle gefüllten Gefäss, das sich auf der Temperatur der flüssigen Luft befand, gereinigt. Dann wurde in der früher[1]) beschriebenen Weise der Druck des Gases in zunächst mit flüssiger Luft gekühlten Gefässen, die später erwärmt wurden, auf 500 Atm. erhöht. Mit einer Quecksilberhochdruckpumpe wurde das Gas auf den Versuchsdruck gebracht. Der Verschluss der Messapparatur gegen die Pumpe wurde dadurch erzielt, dass Quecksilber aus der Pumpe in eine Schleife der Kapillare gedrückt wurde, in der es durch flüssige Luft ausgefroren werden konnte. Das Quecksilber schloss dann die Kapillare stets an derselben Stelle ab, so dass man immer mit demselben definierten Volumen arbeitete.

Ein Teil (25 Liter) des für die Versuche benötigten flüssigen Wasserstoffs wurde uns von der Physikalisch-Technischen Reichs-

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 461.

anstalt zu Berlin-Charlottenburg zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Oberregierungsrat Dr. MEISSNER bestens danken.

Die Messgenauigkeit war im wesentlichen durch das schädliche Volumen der Apparatur gegeben. Die notwendigen Daten für die Korrektion des schädlichen Volumens wurden durch Messung mit Wasserstoff und Helium bei Zimmertemperatur ermittelt. Das schädliche Volumen selbst betrug etwa 50 % des Gesamtvolumens. Dabei

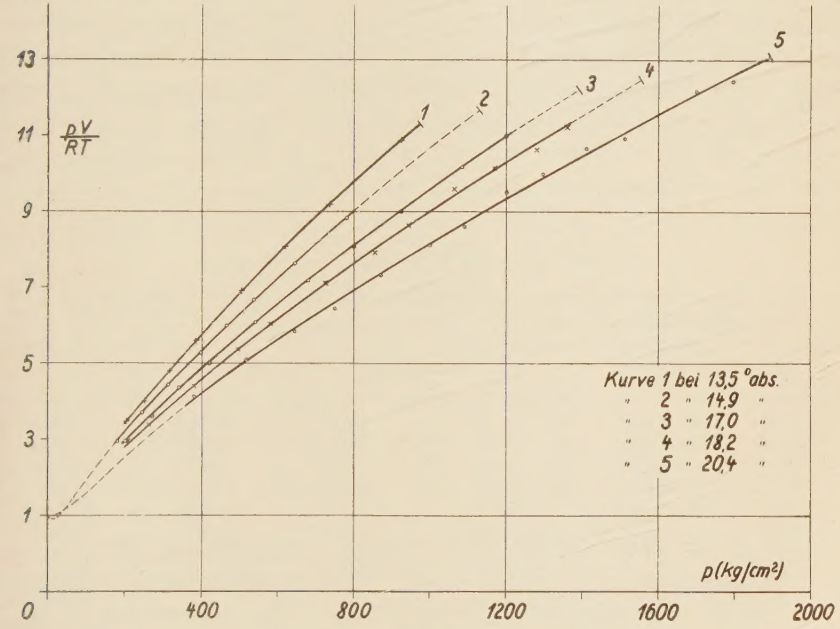


Fig. 2.

ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich der weitaus grösste Teil des Gases bei der Messung im Druckgefäss befand, da dessen Temperatur sich zu der des schädlichen Volumens wie etwa 1 : 20 verhielt.

Die Umrechnung des bei Zimmertemperatur bestimmten Volumens des Druckgefässes auf tiefe Temperatur geschah unter Benutzung der Messungen des Ausdehnungskoeffizienten des Stahls von SIMON und BERGMANN[1]). Dadurch ergab sich eine Korrektion von etwa 0·4 %.

Schliesslich musste noch eine Druckkorrektur des Volumens des Druckgefässes vorgenommen werden, wegen deren Berechnung wir auf

[1]) F. SIMON und R. BERGMANN, Z. physikal. Ch. (B) 8, 255. 1930.

die Arbeit von Simon und Kippert[1]) verweisen. Es ergab sich bei einem maximalen Druck von 2000 kg/cm² eine Korrektion von wiederum etwa 0,4%.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 wiedergegeben, und zwar in der Weise, dass $\frac{pV}{RT}$ als Funktion von $p$ aufgetragen ist. An der Streuung der Punkte sieht man, dass der maximale Einzelfehler etwa 1·3% beträgt. Die Werte streben mit fallendem Druck naturgemäss dem Wert Eins für ein ideales Gas zu. Bei zwei Kurven war es möglich, mit Hilfe der Messungen von Holborn und Otto[2]) (Messungen bis 100 kg/cm²) den Verlauf bis zum Druck Null einzutragen. Sämtliche Kurven sind weiterhin nach hohen Drucken bis zum Schmelzdruck extrapoliert. In Tabelle 1 ist eine Reihe von Zahlenwerten für $pV$ angegeben, die durch Interpolation aus der obigen Kurve entnommen wurden.

Tabelle 1.

$pV$ für Helium in kg·cm/Mol als Funktion von $p$ und $T$.

| Druck kg/cm² | $T = 13{\cdot}5$ $pV$ | $T = 14{\cdot}9$ $pV$ | $T = 17{\cdot}0$ $pV$ | $T = 18{\cdot}2$ $pV$ | $T = 20{\cdot}4$ $pV$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 3940 | 4045 | 4265 | 4320 | 4360 |
| 400 | 6570 | 6715 | 7030 | 7060 | 7270 |
| 600 | 9020 | 9140 | 9460 | 9500 | 9740 |
| 800 | 11200 | 11370 | 11630 | 11790 | 11980 |
| 1000 | Schmelzdr. | 13430 | 13810 | 13890 | 14100 |
| 1200 | 970 | Schmelzdr. | 15860 | 15900 | 16120 |
| 1400 | | 1130 | Schmelzdr. | 17780 | 18090 |
| 1600 | | | 1390 | Schmelzdr. | 20000 |
| 1800 | | | | 1550 | 21900 |
| | | | | | Schmelzdr. |
| | | | | | 1894 |

Wie man sieht, wurden schon bei relativ kleinen Absolutdrucken sehr grosse Abweichungen von der idealen Gasgleichung, also hohe Werte von $\frac{pV}{RT}$, erreicht (bis zu 12·5). Eine Darstellung unserer Messwerte durch eine bekannte Zustandsgleichung gelang nicht. Auch die in der letzten Zeit viel diskutierte Zustandsgleichung von Beattie und Bridgeman[3]) versagte unter diesen extremen Konzentrationsverhältnissen (bis zum 2500fachen der Normalbedingungen), bei denen die

[1]) F. Simon und F. Kippert, Z. physikal. Ch. **135**, 113. 1928. [2]) L. Holborn und J. Otto, Z. Physik **38**, 359. 1926. [3]) Beattie und Bridgeman, Pr. Am. Acad. **63**, 299. 1928.

fluide Phase einer Flüssigkeit schon viel ähnlicher ist als einem Gas. Beispielsweise ist bei 20° abs. und etwa 1800 kg/cm² die Dichte des Heliums etwa dreimal so gross wie die des flüssigen Heliums am Siedepunkt.

Auf eine Diskussion unserer Ergebnisse soll hier nicht eingegangen werden. Herr Prof. SIMON wird demnächst im Zusammenhang mit weiteren inzwischen gewonnenen Messungsergebnissen hierauf zurückkommen.

Bei den Messtemperaturen 13·5°, 17·0°, 18·2° und 20·4° abs. liegen die Messpunkte so nahe der Schmelzkurve, dass sich eine Extrapolation bis zum Schmelzdruck vornehmen lässt. Die so erhaltenen Dichten des fluiden Heliums am Schmelzpunkt sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Dichten des fluiden Heliums in Koexistenz mit der kristallisierten Phase.

| $T$ | $p_s$ | $V$ | $d$ | SIMON und STECKEL |
|---|---|---|---|---|
| 13·5 | 970 | $13·3_5$ | $0·30_0$ | — |
| 14·9 | 1121 | — | — | 0·31 |
| 17·0 | 1390 | $12·6_3$ | $0·31_7$ | 0·32 |
| 18·2 | 1550 | $12·4_3$ | $0·32_2$ | — |
| 20·4 | 1894 | $11·9_7$ | $0·33_4$ | $0·35_5$ |

In der ersten Spalte findet man die Temperatur, in der zweiten den zugehörigen Schmelzdruck, in der dritten das Molvolumen, in der vierten die Dichte und in der fünften schliesslich zum Vergleich die vorläufigen Messungen von SIMON und STECKEL[1]). Man sieht, dass die Übereinstimmung im allgemeinen recht gut ist.

**Zusammenfassung.**

1. Es wird ein Apparat zur Aufnahme von Isothermen bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken beschrieben.

2. Die Isothermen des Heliums werden bei den Temperaturen 13·5°, 14·9°, 17·0°, 18·2° und 20·4° abs. von 200 kg/cm² bis in die Nähe des Schmelzdruckes aufgenommen. Es ergeben sich bei diesen hohen reduzierten Drucken Werte von $\frac{pV}{RT}$ bis zu etwa 12·5.

[1]) F. SIMON und F. STECKEL, Z. physikal. Ch. Bodensteinband, 737, 1931.

3. Für die obigen Temperaturen werden die Dichten des fluiden Heliums in Koexistenz mit der kristallisierten Phase angegeben.

---

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1929 bis Juni 1931 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Simon, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit ausführte, danke ich für sein stetes förderndes Interesse.

Diese Untersuchungen wurden dadurch ermöglicht, dass ein grosser Teil der benötigten Apparate Herrn Prof. Simon von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden war.

## Lebenslauf.

Ich wurde am 11. August 1907 in Vörde (Rheinland) als Sohn des Genossenschaftsverwalters Johann Buchmann und seiner Frau Friederike, geb. Weyer, geboren. Ich besuchte zuerst die Volksschule, dann das humanistische Gymnasium zu Wesel. Dann bezog ich die Universität Berlin, um Physik und Chemie zu studieren. Meine Lehrer, denen ich zu grossem Dank verpflichtet bin, waren die Herren Professoren Bodenstein, Köhler, Nernst, Plank, Schlenk, Schrödinger, Simon, Spranger. Meine Doktor-Dissertation fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Simon in den Jahren 1929 bis 1931 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin an.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.